



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 35 801 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 03 C 3/091

②1 Aktenzeichen: 100 35 801.2
②2 Anmeldetag: 22. 7. 2000
④3 Offenlegungstag: 14. 2. 2002

DE 100 35 801 A 1

⑦1 Anmelder:
Schott Glas, 55122 Mainz, DE

⑦2 Erfinder:
Peuchert, Ulrich, Dr., 55129 Mainz, DE; Kunert,
Christian, 55118 Mainz, DE; Bartsch, Reiner, 95643
Tirschenreuth, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 195 36 708 C1
DE 44 30 710 C1
DE 42 30 607 C1
DE 198 42 942 A1
DE 198 01 861 A1
DE 196 22 550 A1
DE 37 22 130 A1
DE 33 10 846 A1
DD 3 01 821 A7

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Borosilicatglas hoher chemischer Beständigkeit und dessen Verwendungen

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Borosilicatglas hoher chemischer Beständigkeit mit einer Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von SiO₂ 70-77; B₂O₃ 6-< 11,5; Al₂O₃ 4-8,5; Li₂O 0-2; Na₂O 4-9,5; K₂O 0-5; mit Li₂O + Na₂O + K₂O 5-11; MgO 0-2; CaO 0-2; mit MgO + CaO 0-3; ZrO₂ 0-< 0,5; CeO₂ 0-1.

Das Glas ist besonders geeignet für die Verwendung als Pharmaprimärpackmittel.

DE 100 35 801 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Borosilicatglas hoher chemischer Beständigkeit sowie dessen Verwendungen.

[0002] Für Glas-Metall-Verschmelzungen, die in chemisch korrosiver Umgebung, z. B. im Chemieanlagen- oder Reaktorenbau, eingesetzt werden, werden Gläser benötigt, die eine sehr hohe Beständigkeit sowohl gegenüber sauren als auch gegenüber alkalischen Medien aufweisen. Zudem müssen solche Einschmelzgläser in ihrem thermischen Ausdehnverhalten an die verwendeten chemisch hochbeständigen Metalle bzw. Legierungen angepaßt sein. Dabei ist es erwünscht, daß der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient nahe bei bzw. geringfügig unter dem des einzuschmelzenden Metalls liegt, damit sich im Glas beim Abkühlen der Verschmelzung Druckspannungen aufbauen, die zum einen eine hermetische Abdichtung garantieren und zum anderen den Aufbau von Zugspannungen im Glas, welche das Auftreten von Spannungsrißkorrosion fördern würden, verhindern. Bei der Verwendung von Fe-Ni-Co-Legierungen, z. B. Vacon® 11 mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ von $5,4 \times 10^{-6}/K$, oder Zirkonium ($\alpha_{20/300} = 5,9 \times 10^{-6}/K$) oder Zirkoniumlegierungen werden als Einschmelzgläser für Glas-Metall-Verschmelzungen Gläser mit einem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20,300}$ zwischen > 5 und $6,0 \times 10^{-6}/K$ benötigt.

[0003] Ein wesentlicher Parameter zur Charakterisierung der Verarbeitbarkeit eines Glases ist die Verarbeitungstemperatur V_A , bei der die Viskosität des Glases 10^4 dPas beträgt. Sie soll niedrig sein, da bereits geringfügige V_A -Erniedrigungen zu einer deutlichen Senkung der Herstellkosten führen, da die Schmelztemperaturen abgesenkt werden können. Darüber hinaus ist auch bei der Herstellung der Glas-Metall-Verschmelzung ein möglichst niedriger V_A von Vorteil, da dann eine Überhitzung der zu verschmelzenden Teile vermieden werden kann, weil entweder bei niedrigerer Temperatur oder in kürzerer Zeit verschmolzen werden kann. Schließlich kann bei der Verwendung von Gläsern mit niedrigerem V_A vermieden werden, daß es durch Verdampfung und Rückkondensation von Glaskomponenten zu einer Störung der Verschmelzung und im ungünstigsten Fall zu undichten Verschmelzungen kommt. Weiter ist auch das Verarbeitungsintervall eines Glases, d. h. die Temperaturdifferenz von der Verarbeitungstemperatur V_A bis zur Erweichungstemperatur E_w , der Temperatur, bei der die Viskosität des Glases $10^{7,6}$ dPas beträgt, wesentlich. Der Temperaturbereich, in dem ein Glas verarbeitet werden kann, wird auch als "Länge" des Glases bezeichnet.

[0004] Auch für die Verwendung als Pharmaprimärpackmittel wie Ampullen oder Fläschchen werden Gläser benötigt, die eine sehr hohe chemische Beständigkeit gegenüber sauren und alkalischen Medien und insbesondere eine sehr hohe hydrolytische Beständigkeit aufweisen. Weiter ist ein niedriger thermischer Ausdehnungskoeffizient vorteilhaft, da er für eine gute Temperaturbeständigkeit sorgt.

[0005] Weiter ist das physikochemische Verhalten des Glases bei seiner Weiterverarbeitung von Bedeutung, da es Einfluß auf die Eigenschaften des Endproduktes bzw. auf dessen Verwendungsmöglichkeiten hat.

[0006] Wird eine Vorform aus alkalihaltigem Borosilicatglas, z. B. ein Rohr, zu Behältnissen wie Ampullen oder Fläschchen heiß weiterverarbeitet, so kommt es zur Verdampfung leicht flüchtiger Alkaliborate. Die Ausdampfprodukte kondensieren in kälteren Regionen, das heißt auf den Behältnissen entstehen Niederschläge, die sich nachteilig auf deren hydrolytische Beständigkeit auswirken. Daher ist dieser Erscheinung insbesondere für Verwendungen des Glases im Pharmabereich, beispielsweise als Pharmaprimärpackmittel, von Nachteil.

[0007] In der Patentliteratur sind bereits Gläser beschrieben, die hohe chemische Beständigkeiten aufweisen, die jedoch insbesondere bezüglich ihrer hydrolytischen Beständigkeit noch verbesserungswürdig sind und/oder die zu hohe Verarbeitungstemperaturen und/oder nicht die gewünschten Ausdehnungskoeffizienten aufweisen.

[0008] Die Patentschrift DE 42 30 607 C1 stellt chemisch hoch resistente Borosilicatgläser vor, die mit Wolfram verschmelzbar sind. Sie besitzen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ von höchstens $4,5 \times 10^{-6}/K$ und ausweislich der Beispiele Verarbeitungstemperaturen $\geq 1210^\circ C$.

[0009] Auch die in der Offenlegungsschrift DE 37 22 130 A1 beschriebenen Borosilicatgläser besitzen eine niedrige Dehnung von höchstens $5,0 \times 10^{-6}/K$.

[0010] Die Gläser der Patentschrift DE 44 30 710 C1 weisen einen relativ hohen SiO_2 -Anteil, nämlich > 75 Gew.-% und > 83 Gew.-% $SiO_2 + B_2O_3$ in Verbindung mit einem Gewichtsverhältnis $SiO_2/B_2O_3 > 8$, und wenig Al_2O_3 auf, was sie zwar chemisch hoch beständig macht, jedoch zu nachteilig hohen Verarbeitungstemperaturen führt. Diese Gläser mit teilweise hohen ZrO_2 -Anteilen (bis zu 3 Gew.-%) sowie die ZrO_2 -haltigen Borosilicatgläser der Patentschrift DD 301 821 A7 besitzen ebenfalls niedrige thermische Dehnungen von höchstens $5,3 \times 10^{-6}/K$ bzw. $5,2 \times 10^{-6}/K$ und sind insbesondere aufgrund ihrer ZrO_2 -Anteile zwar sehr beständig gegenüber Laugen, aber auch relativ kristallisationsanfällig.

[0011] Die Gläser der DE 198 42 942 A1 und DE 195 36 708 C1 weisen mit einer Zugehörigkeit zur hydrolytischen, zur Säure- und zur Laugenklasse 1 sehr hohe chemische Beständigkeiten auf. Jedoch gelten auch für sie aufgrund ihrer ZrO_2 -Anteile die genannten Nachteile.

[0012] Bei den Gläsern des Standes der Technik wird außerdem bei der Heißweiterverarbeitung von vorgeformten Glaskörpern das beschriebene Problem der Alkaliverdampfung auftreten.

[0013] Dieses Problem wird auch in der BaO-freie Laboratoriumsgläser beschreibenden DE 33 10 846 A1 weder angesprochen noch gelöst.

[0014] Es ist nun Aufgabe der Erfindung, ein Glas zu finden, das hohe Anforderungen sowohl an die chemische Beständigkeit, das heißt Zugehörigkeit zur Laugenklasse 2 oder besser, zur hydrolytischen Klasse 1 und zur Säureklasse 1, als auch an die Verarbeitbarkeit erfüllt und das eine geringe Alkaliverdampfung aufweist.

[0015] Diese Aufgabe wird durch das im Patentanspruch 1 beschriebene Glas gelöst.

[0016] Das erfindungsgemäße Glas weist einen SiO_2 -Gehalt von 70 bis 77 Gew.-%, bevorzugt von 70,5 bis 76,5 Gew.-% SiO_2 auf. Höhere Anteile würden die Verarbeitungstemperatur zu weit anheben und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu weit absenken. Bei einem weiteren Absenken des SiO_2 -Gehaltes würde sich insbesondere die Säurebeständigkeit verschlechtern. Besonders bevorzugt ist ein SiO_2 -Gehalt von < 75 Gew.-%.

[0017] Das Glas enthält 6 bis $< 11,5$ Gew.-%, bevorzugt $6,5 - < 11,5$ Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 11 Gew.-% B_2O_3 . B_2O_3 führt zur Erniedrigung der Verarbeitungstemperatur und der Schmelztemperatur bei gleichzeitiger Verbes-

serung der hydrolytischen Beständigkeit. B_2O_3 bindet nämlich die im Glas vorhandenen Alkaliionen fester in die Glasstruktur ein. Während bei niedrigeren Gehalten die Schmelztemperatur nicht weit genug abgesenkt würde und die Kristallisationsneigung zunehmen würde, würde bei höheren Gehalten die Säurebeständigkeit verschlechtert.

[0018] Das erfindungsgemäße Glas enthält zwischen 4 und 8,5 Gew.-%, bevorzugt bis 8 Gew.-%, Al_2O_3 . Diese Komponente bindet ähnlich wie B_2O_3 die Alkaliionen fester in die Glasstruktur ein und wirkt positiv auf die Kristallisationsbeständigkeit ein. Bei geringeren Gehalten würde sich die Kristallisationsneigung dementsprechend erhöhen und würde es, insbesondere bei hohen B_2O_3 -Gehalten, zu einer erhöhten Alkaliverdampfung kommen. Zu hohe Gehalte würden sich nachteilig in einer Erhöhung der Verarbeitungs- und Schmelztemperatur bemerkbar machen.

[0019] Wesentlich für die erfindungsgemäßen Gläser sind die Anteile der einzelnen Alkalioxide in folgenden Grenzen: Die Gläser enthalten 4–9,5 Gew.-%, bevorzugt 4,5–9 Gew.-% Na_2O . Sie können bis zu 5 Gew.-% K_2O sowie bis zu 2 Gew.-%, bevorzugt bis zu 1,5 Gew.-% Li_2O enthalten. Die Summe der Alkalioxide liegt zwischen 5 und 11 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5,5 und 10,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 7,5 und < 10,5 Gew.-%. Die Alkalioxide senken die Verarbeitungstemperatur der Gläser und sind maßgeblich für die Einstellung der thermischen Ausdehnung verantwortlich. Oberhalb der jeweiligen Obergrenzen würden die Gläser zu hohe Koeffizienten der thermischen Ausdehnung aufweisen. Darüberhinaus würde durch zu hohe Anteile der Komponenten die hydrolytische Beständigkeit verschlechtert. Ferner empfiehlt sich auch aus Kostengründen eine Beschränkung des Einsatzes von K_2O und Li_2O auf die angegebenen Maximalgehalte. Andererseits würde ein zu geringer Gehalt an Alkalioxiden zu Gläsern mit zu niedriger thermischer Ausdehnung führen und die Verarbeitungs- und Schmelztemperaturen erhöhen. In Hinblick auf die Kristallisationsbeständigkeiten der Gläser ist der Einsatz von mindestens zwei Arten von Alkalioxiden bevorzugt. Bereits geringe Mengen an Li_2O oder/und K_2O im Bereich weniger zehntel Gew.-% können die Diffusion der am Aufbau der Kristallphase beteiligten Komponenten/Baugruppen zum Keim hin behindern und somit positiv auf die Entglasungsstabilität Einfluß nehmen.

[0020] Als weitere Komponenten kann das Glas die zweiwertigen Oxide MgO mit 0–2 Gew.-%, bevorzugt 0–1 Gew.-%, und CaO mit 0–2,5 Gew.-%, bevorzugt 0–2 Gew.-% vorzugsweise 0–< 2 Gew.-%, enthalten. Die Summe dieser beiden Komponenten beträgt zwischen 0 und 3 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und < 3 Gew.-%. Die beiden Komponenten variieren die "Länge des Glases", also den Temperaturbereich, in dem das Glas verarbeitbar ist. Durch die unterschiedlich stark netzwerkandelnde Wirkung dieser Komponenten kann durch den Austausch dieser Oxide gegeneinander das Viskositätsverhalten an die Anforderungen des jeweiligen Herstellungs- und Verarbeitungsverfahrens angepaßt werden. CaO und MgO setzen die Verarbeitungstemperatur herab und sind fest in die Glasstruktur gebunden. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Beschränkung auf niedrige CaO -Gehalte die Verdampfung leichtflüchtiger Natrium- und Kaliumboratverbindungen bei der Heißformgebung herabsetzt. Dies ist von besonderer Bedeutung bei Al_2O_3 -Gehalten, während bei hohen Al_2O_3 -Gehalten vergleichsweise hohe CaO -Anteile toleriert werden. CaO verbessert die Säurebeständigkeit. Letzteres gilt auch für die Komponente ZnO , die mit bis zu 1 Gew.-% im Glas enthalten sein kann. Weiter kann das Glas bis zu 1,5 Gew.-% SrO und bis zu 1,5 Gew.-% BaO enthalten, was die Entglasungsbeständigkeit erhöht. Die Summe dieser beiden Komponenten beträgt zwischen 0 und 2 Gew.-%. Vorzugsweise ist das Glas frei von SrO und BaO . Insbesondere für die Verwendung als Pharmaprimärpackmittel ist es vorteilhaft, wenn das Glas BaO -frei ist.

[0021] Weiter kann das Glas farbgebende Komponenten, bevorzugt Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO , mit jeweils bis zu 1 Gew.-% enthalten, wobei auch die Summe dieser Komponenten 1 Gew.-% nicht überschreiten soll. Das Glas kann auch bis zu 3 Gew.-% TiO_2 enthalten. Diese Komponente wird bevorzugt dann eingesetzt, wenn bei speziellen Einsatzgebieten des Glases eine Beschädigung einer Glas-Metall-Verschmelzung durch UV-Strahlung oder die Freisetzung von UV-Strahlung verhindert werden soll.

[0022] Das Glas kann bis zu < 0,5 Gew.-% ZrO_2 enthalten, wodurch sich eine Verbesserung in der Laugenbeständigkeit ergibt. Der ZrO_2 -Gehalt ist auf diesen geringen Maximalwert beschränkt, da bei höheren Anteilen sich zum einen die Verarbeitungstemperatur zu sehr erhöhen würde. Zum anderen steigt mit hohen ZrO_2 -Gehalten die Gefahr von Glasfehlern, da möglicherweise Partikel des schwerlöslichen ZrO_2 -Rohstoffes unaufgeschmolzen bleiben und ins Produkt gefangen.

[0023] Das Glas kann bis zu 1 Gew.-% CeO_2 enthalten. In niedrigen Konzentrationen wirkt CeO_2 als Läutermittel, in höheren Konzentrationen verhindert es die Verfärbung des Glases durch radioaktive Strahlung. Mit einem solchen CeO_2 -haltigen Glas ausgeführte Verschmelzungen können daher auch nach radioaktiver Belastung noch visuell auf eventuelle Beschädigungen wie Risse oder Korrosion des Leitungsdrahtes kontrolliert werden. Noch höhere CeO_2 -Konzentrationen verteuern das Glas und führen zu einer unerwünschten gelbbraunlichen Eigenfärbung. Für Verwendungen, bei denen die Fähigkeit, durch radioaktive Strahlung bedingte Verfärbungen zu vermeiden, nicht wesentlich ist, ist ein CeO_2 -Gehalt zwischen 0 und 0,3 Gew.-% bevorzugt.

[0024] Das Glas kann bis zu 0,5 Gew.-% F^- enthalten. Dadurch wird die Viskosität der Schmelze erniedrigt, was die Läuterung beschleunigt.

[0025] Das Glas kann neben den bereits erwähnten CeO_2 und Fluoriden, beispielsweise CaF_2 mit üblichen Läutermitteln wie Chloriden, beispielsweise $NaCl$, und/oder Sulfaten, beispielsweise Na_2SO_4 oder $BaSO_4$, geläutert werden, die in üblichen Mengen, das heißt je nach Menge und verwendetem Typ des Läutermittels in Mengen von 0,005 bis 1 Gew.-% im fertigen Glas anzutreffen sind. Wenn As_2O_3 , Sb_2O_3 und $BaSO_4$ nicht eingesetzt werden, sind die Gläser bis auf unvermeidliche Verunreinigungen As_2O_3 -, Sb_2O_3 - und BaO -frei, was insbesondere für ihre Verwendung als Pharmaprimärpackmittel vorteilhaft ist.

Beispiele

[0026] Es wurden 12 Beispiele erfindungsgemäßer Gläser (A) sowie drei Vergleichsbeispiele (V) aus üblichen Rohstoffen erschmolzen.

[0027] Die Gläser wurden folgendermaßen hergestellt: Die Rohstoffe wurden abgewogen und gründlich gemischt. Das

Glasmenge wurde bei ca. 1600°C eingeschmolzen und anschließend in Stahlformen gegossen.

[0028] In Tabelle 1 sind die jeweilige Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis), der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$], die Transformationstemperatur T_g [°C], die Erweichungstemperatur E_w , die Verarbeitungstemperatur V_A [°C], die der Temperatur bei der Viskosität 10^4 dPas entspricht, die Temperatur bei der Viskosität 10^3 dPas L_3 [°C] und die Differenz $L_3 - V_A$ [K], die Dichte [g/cm^3] und die Hydrolytische, die Säure- und die Laugenbeständigkeit der Gläser angegeben.

[0029] Die chemischen Beständigkeiten wurden folgendermaßen bestimmt:

- die Hydrolytische Beständigkeit H nach DIN ISO 719. Angegeben ist jeweils das Basenäquivalent des Säureverbrauchs als $\mu g Na_2O/g$ Glasgrieß. Der maximale Wert für ein chemisch hoch resistentes Glas der Hydrolytischen Klasse 1 sind $31 \mu g Na_2O/g$.
- die Säurebeständigkeit S nach DIN 12116. Angegeben ist jeweils der Gewichtsverlust in mg/dm^2 . Der maximale Abtrag für ein säurebeständiges Glas der Säureklasse 1 sind $0,70 mg/dm^2$.
- Die Laugenbeständigkeit L nach DIN ISO 695. Angegeben ist jeweils der Gewichtsverlust in $\mu g/dm^2$. Der maximale Abtrag für ein Glas der Laugenklasse 1 (schwach laugenlöslich) beträgt $75 mg/dm^2$. Der maximale Abtrag für ein Glas der Laugenklasse 2 (mäßig laugenlöslich) beträgt $175 mg/dm^2$.

[0030] Die Anforderungen der Klasse 1 für H und S und wenigstens 2 für L sind bei den erfindungsgemäßen Gläsern erfüllt. Sie weisen somit sehr hohe chemische Beständigkeiten auf. Insbesondere bei der für pharmazeutische Zwecke besonders wichtigen hydrolytischen Beständigkeit weisen sie mit Werten, die innerhalb von $H = 1$ außergewöhnlich niedrig sind, nämlich Basenäquivalenten von $\leq 12 \mu g Na_2O/g$, hervorragende Ergebnisse auf.

[0031] Ihre niedrigen Verarbeitungstemperaturen V_A von höchstens 1180°C charakterisieren ihre gute und kostengünstige Verarbeitbarkeit.

[0032] Die erfindungsgemäßen Gläser sind hervorragend geeignet für alle Anwendungszwecke, bei denen chemisch hoch beständige Gläser benötigt werden, z. B. für Laboranwendungen, für Chemieanlagen, beispielsweise als Rohre.

[0033] Die Gläser besitzen einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen $> 5,0$ und $6,0 \times 10^{-6}/K$, in bevorzugter Ausführungsform von wenigstens $> 5,2 \times 10^{-6}/K$ und in besonders bevorzugter Ausführungsform zwischen $> 5,3$ und $5,9 \times 10^{-6}/K$, was insbesondere über den Alkaligehalt variierbar ist. Damit ist ihre lineare Ausdehnung gut an die von Fe-Co-Ni-Legierungen, z. B. Vacon® 11 ($\alpha_{20/300} = 5,4 \times 10^{-6}/K$), und an Zirkonium ($\alpha_{20/300} = 5,9 \times 10^{-6}/K$) angepaßt, und die Gläser sind für Glas-Metall-Verschmelzungen mit diesen chemisch hoch beständigen Metallen bzw. Legierungen geeignet. Mit ihrer eigenen hohen chemischen Beständigkeit sind sie daher besonders geeignet für Glas-Metall-Verschmelzungen, die in chemisch korrosiver Umgebung eingesetzt werden, z. B. im Chemieanlagen- oder Reaktorenbau, oder auch als Druckschaugläser, Gläser für Schaufenster in Stahldruckgefäßen, in denen auch chemisch aggressive Substanzen unter Druck gehalten werden.

[0034] Die Gläser sind geeignet für Lot- und Einschmelzgläser und als Mantelglas für Glasfasern.

Tabelle 1

Zusammensetzungen (im Gew.-% auf Oxidbasis) und Eigenschaften von erfindungsgemäßen Gläsern (A) und Vergleichsgläsern (V)

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
SiO ₂	74,1	74,6	74,0	75,6	76,1	73,0	73,0	76,1
B ₂ O ₃	10,6	10,7	10,6	8,3	8,4	10,4	9,0	7,0
Al ₂ O ₃	5,7	5,8	5,7	6,3	5,7	5,6	6,9	6,9
Li ₂ O	0,2	1,0	---	0,15	---	0,2	0,7	1,0
Na ₂ O	8,0	6,5	8,4	8,3	8,45	5,0	7,0	5,0
K ₂ O	---	---	---	---	---	4,5	2,0	4,0
MgO	---	---	---	---	---	---	0,5	---
CaO	1,4	1,4	1,3	1,35	1,35	1,3	0,5	---
ZrO ₂	---	---	---	---	---	---	0,2	---
CeO ₂	---	---	---	---	---	---	0,2	---
$\alpha_{20/300}$ [10 ⁻⁶ /K]	5,31	5,05	5,35	5,39	5,33	5,55	5,84	5,68
T _g [°C]	562	530	574	562	585	556	545	530
E _w [°C]	787	767	805	783	807	811	753	774
V _A [°C]	1136	1129	1137	1167	1170	1146	1138	1175
L ₃ [°C]	n.b.	n.b.	1349	1397	n.b.	n.b.	n.b.	1415
L ₃ -V _A [K]	n.b.	n.b.	212	230	n.b.	n.b.	n.b.	240
ρ [g/cm ³]	2,350	2,340	2,360	2,361	2,360	2,360	2,362	2,353
H [µg Na ₂ O/g]	10	12	9	7	7	10	12	9
S [mg/dm ²]	0,4	0,6	0,4	0,3	0,3	0,6	0,8	0,5
L [mg/dm ²]	102	102	104	90	85	107	83	86

n.b. = nicht bestimmt

		A9	A10	A11	A12	V1	V2	V3
5	SiO ₂	71,0	71,0	76,1	71,0	72,8	73,3	71,9
	B ₂ O ₃	11,0	11,0	10,4	11,0	11,5	11,5	8,9
	Al ₂ O ₃	8,0	8,0	4,0	8,0	3,5	3,5	7,0
10	Li ₂ O	0,5	---	---	1,0	---	1,0	1,3
	Na ₂ O	5,0	8,5	5,0	8,5	5,5	8,5	5,5
	K ₂ O	4,5	---	4,5	---	4,5	---	1,6
15	MgO	---	---	---	---	---	---	---
	CaO	---	1,5	---	0,5	2,2	2,2	1,8
	ZrO ₂	---	---	---	---	---	---	2,0
20	CeO ₂	---	---	---	---	---	---	---
	$\alpha_{20/300}$ [10 ⁻⁶ /K]	5,68	5,42	5,34	5,90	5,73	5,97	5,42
25	Tg [°C]	531	579	568	533	568	540	540
	Ew [°C]	758	754	793	715	769	791	765
	V _A [°C]	1149	1159	1155	1071	1130	1125	1144
30	L3 [°C]	1384	1390	1365	1284	n.b.	n.b.	n.b.
	L3-V _A [K]	235	231	210	213	n.b.	n.b.	n.b.
	ρ [g/cm ³]	2,328	2,321	2,343	2,363	2,381	2,394	2,380
35	H [µg Na ₂ O/g]	11	8	8	12	n.b.	n.b.	10
	S[mg/dm ²]	n.b.	n.b.	0,6	n.b.	n.b.	0,6	0,6
40	L [mg/dm ²]	135	133	105	118	n.b.	n.b.	62

n.b. = nicht bestimmt

45 [0035] Die erfindungsgemäßen Gläser weisen geringe Temperaturunterschiede zwischen L3, der Temperatur bei der Viskosität 10³ dPas, und V_A, der Temperatur bei der Viskosität 10⁴ dPas, auf, nämlich weniger als 250 K. Dies ist für die Weiterverarbeitung heißgeformter Glasprodukte vorteilhaft, da die Alkaliverdampfung herabgesetzt wird. Sie ist nämlich, wie thermogravimetrische Untersuchungen zeigen, nicht nur abhängig von der Verarbeitungstemperatur V_A, sondern auch vom weiteren Viskositätsverlauf zu geringeren Viskositäten hin.

50 [0036] Abb. 1 zeigt für 2 erfindungsgemäße Beispielläser (A3 und A4) das Ergebnis einer thermogravimetrischen Untersuchung. Aufgetragen sind der Masseverlust [%] gegen 10 g (Viskosität [dPas]). Die Glasproben zeigen bei Aufheizung bei konstanter Heizrate ab ca. 1000°C einen geringen Masseverlust, der wie massenspektrometrische Untersuchungen bzw. röntgenographische Untersuchungen am Kondensationsprodukten aus dem Schmelzprozeß zeigen, auf die Verdampfung von Alkaliboraten zurückzuführen ist. Die Abbildung verdeutlicht, daß für eine Minimierung der Alkaliverdampfung eine geringe Temperaturdifferenz L3 - V_A erwünscht ist.

55 [0037] Noch besser werden die Vorteile der vorliegenden Erfindung durch eine quantitative Charakterisierung der Alkaliverdampfung mittels spektrometrischer Methoden verdeutlicht. Ein solches optisches Detektionsverfahren weist bei einem einfacheren und störungsunanfälligeren Versuchsaufbau eine höhere Meßempfindlichkeit auf. So wurden zeitabhängige Spektromettermessungen an einigen Beispiel- und Vergleichsgläsern durchgeführt. Die Spektromettermessungen werden an erhitzten rotierenden zylindrischen Proben mit einem Durchmesser von ca. 4 mm mit einem Vielkanal-Spektrometer Zeiss MMS1 durchgeführt. Angeregt durch die Wärmezufuhr eines Gasbrenners emittieren die aus dem Glas austretenden Alkaliionen Licht spezifischer Wellenlänge unter anderem bei ca. 589 nm (Na), 767 nm (K) bzw. 670 nm (Li). Die jeweiligen Signale nehmen mit zunehmender Versuchsdauer, die ungefähr proportional zum Energieeintrag ist und die auch eine entsprechend abnehmende Viskosität der Proben bedeutet, kontinuierlich zu.

65 [0038] Unter Berücksichtigung der molaren Anteile der Alkalioxide Na₂O, K₂O und Li₂O im Glas beobachtet man in den Gläsern über den gesamten Versuchszeitraum eine qualitative Abhängigkeit der Intensitäten I bei gleichen Versuchszeitpunkten gemäß I (K) > I (Na) > I (Li), das heißt Kaliumborate verdampfen leichter als Natriumborate, während Lithiumborate vergleichsweise schwer aus erhitztem Borosilicatglas verdampfen.

- [0039] Tabelle 2 zeigt exemplarische Spektrometerdaten für die Gläser A8–A12 und V1–V2. Für deren Zusammensetzungen wird auf Tabelle 1 verwiesen. Sämtliche in Tabelle 2 aufgeführten Zahlenwerte stellen Mittelwerte über 7 Messungen an unterschiedlichen Proben aus demselben Gußstück dar. Die Intensitäten der Beispiele A8, A9 und A11 werden in Relation zu den Intensitätswerten von V1 angegeben. Die Intensitäten von A10 und A12 und V3 wurden in Relation zu V2 gesetzt. I (Li) von A8 und A9 ist nicht angegeben, da der Bezugswert fehlt, da V1 Li-frei ist. I (Li) von A8 und A9 ist in I (Gesamt) von A8 und A9 aber berücksichtigt. 5
- [0040] $I(\text{Gesamt})$ ergibt sich aus der Formel $I(\text{Gesamt}) = I(\text{Na}) + I(\text{K}) \times 0,65 + I(\text{Li}) \times 2,09$.
- [0041] Diese Formel wird üblicherweise für die Berechnung von Kennzahlen der Oberflächenresistenzen von Ampullen und Fläschchen gemäß ISO 4802-2 verwendet. Hier werden die Alkalien flammenfotometrisch bestimmt und das Ergebnis als Äquivalent Na_2O (ppm) angegeben. Die Faktoren entsprechen also den Verhältnissen der molaren Gewichte $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ bzw. $\text{Na}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$. 10
- [0042] In Tabelle 2 sind im einzelnen angegeben:
- I (Na); Zeitpunkt 3,5 s = Integrale Intensität des Natriumpeaks beim Versuchszeitpunkt 3,5 s $\approx 1200^\circ\text{C}$
- I (Na); Zeitpunkt entsprechend V_A = Integrale Intensität des Natriumpeaks bei einem Versuchszeitpunkt, bei dem die Temperatur der Probe (pyrometrische Messung) V_A entspricht 15
- I (K); Zeitpunkt 3,5 s = Integrale Intensität des Kaliumpeaks beim Versuchszeitpunkt 3,5 s $\approx 1200^\circ\text{C}$
- I (K); Zeitpunkt entsprechend V_A = Integrale Intensität des Kaliumpeaks bei einem Versuchszeitpunkt, bei dem die Temperatur der Probe (pyrometrische Messung) V_A entspricht
- I (Li) 3,5 s = Integrale Intensität des Lithiumpeaks beim Versuchszeitpunkt 3,5 s $\approx 1200^\circ\text{C}$
- I (Li); Zeitpunkt entsprechend V_A = Integrale Intensität des Lithiumpeaks bei einem Versuchszeitpunkt, bei dem die Temperatur der Probe (pyrometrische Messung) V_A entspricht 20
- I (Gesamt); Zeitpunkt 3,5 s gemäß $I(\text{Gesamt}) = I(\text{Na}) + I(\text{K}) \times 0,65 + I(\text{Li}) \times 2,09$ berechnet
- I (Gesamt); Zeitpunkt entsprechend V_A gemäß $I(\text{Gesamt}) = I(\text{Na}) + I(\text{K}) \times 0,65 + I(\text{Li}) \times 2,09$ berechnet
- [0043] Es handelt sich bei den Angaben um relative Intensitäten, jeweils in Relation zu der Intensität, die zu $I = 1,00$ gesetzt ist. 25
- [0044] Ein Vergleich der Meßdaten aus Tabelle 2 zeigt, daß die erfindungsgemäßen Gläser geringere Intensitäten als die entsprechenden Vergleichsgläser zeigen. Da diese Messungen an wiedererhitzten Gußstücken durchgeführt werden, ist diese Meßmethode hervorragend geeignet, Aussagen über die Alkaliverdampfung, wie sie bei der Heißweiterverarbeitung von Vorformen, z. B. der Herstellung von Ampullen aus Glasrohr, auftritt, zu machen.
- [0045] Die erfindungsgemäßen Gläser zeigen also eine herabgesetzte Alkaliverdampfung und sind daher hervorragend geeignet für die Herstellung von Pharmaprimärpackmitteln, beispielsweise Ampullen. 30

Tabelle 2

Spektrometerdaten von Na (589 nm), Kalium (767 nm) und Li (670 nm); relative Intensitäten

5		A8	A9	A11	V1
	I (Na); Zeitpunkt 3,5 s	0,87	0,80	0,87	1,00
10	I (Na); Zeitpunkt entsprechend V _A	0,94	0,84	0,93	1,00
	I (K); Zeitpunkt 3,5s	0,78	0,76	0,89	1,00
15	I (K); Zeitpunkt entsprechend V _A	0,89	0,81	0,97	1,00
	I (Li); Zeitpunkt 3,5 s			---	---
20	I (Li); Zeitpunkt entsprechend V _A			---	---
	I (Gesamt) Zeitpunkt 3,5 s	0,87	0,81	0,88	1,00
25	I (Gesamt) Zeitpunkt entsprechend V _A	0,96	0,85	0,95	1,00
30		A10	A12	V2	V3
	I (Na); Zeitpunkt 3,5 s	0,82	0,90	1,00	
35	I (Na); Zeitpunkt entsprechend V _A	0,96	0,92	1,00	
	I (K); Zeitpunkt 3,5s	---	0,21	---	
40	I (K); Zeitpunkt entsprechend V _A	---	0,21	---	
	I (Li); Zeitpunkt 3,5 s	---	0,98	1,00	
45	I (Li); Zeitpunkt entsprechend V _A	---	1,18	1,00	
	I (Gesamt) Zeitpunkt 3,5 s	0,76	0,99	1,00	1,55
50	I (Gesamt) Zeitpunkt entsprechend V _A	0,91	0,97	1,00	1,74

55

Patentansprüche

1. Borosilicatglas hoher chemischer Beständigkeit, **gekennzeichnet durch** eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

60

SiO ₂	70-77
B ₂ O ₃	6-< 11,5
Al ₂ O ₃	4-8,5
Li ₂ O	0-2
Na ₂ O	4-9,5
K ₂ O	0-5
mit Li ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O	5-11

65

DE 100 35 801 A 1

MgO	0-2	
CaO	0-2,5	
mit MgO + CaO	0-3	
ZrO ₂	0-0,5	
CeO ₂	0-1	5

sowie ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen

2. Borosilicatglas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

SiO ₂	70,5-76,5	10
B ₂ O ₃	6,5-11,5	
Al ₂ O ₃	4-8	
Li ₂ O	0-1,5	
Na ₂ O	4,5-9	
K ₂ O	0-5	15
mit Li ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O	5,5-10,5	
MgO	0-1	
CaO	0-2	
mit MgO + CaO	0-3	
ZrO ₂	0-0,5	20
CeO ₂	0-1	

sowie ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen.

3. Borosilicatglas nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich enthält (in Gew.-% auf Oxidbasis)

SrO	0-1,5	
BaO	0-1,5	
mit SrO + BaO	0-2	30
ZnO	0-1	

4. Borosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich enthält (in Gew.-% auf Oxidbasis):

Fe ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃ + CoO	0-1	
TiO ₂	0-3	

5. Borosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es bis auf unvermeidliche Verunreinigungen frei ist von As₂O₃ und Sb₂O₃.

6. Borosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5 mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen > 5 und $6,0 \times 10^{-6}/K$, insbesondere zwischen $> 5,3$ und $5,9 \times 10^{-6}/K$, und einer Verarbeitungstemperatur V_A von höchstens 1180°C.

7. Verwendung des Borosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Verschmelzglas für Fe-Co-Ni-Legierungen.

8. Verwendung des Borosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Geräteglas für Laboranwendungen und für den Chemieanlagenbau.

9. Verwendung des Borosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Pharmaprimärpackmittel, z. B. als Ampullenglas.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Abbildung 1

